

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
07.01.88

⑤① Int. Cl. 4: **D 21 H 3/48, D 21 F 1/82,**
C 08 G 73/02

②① Anmeldenummer: **85103840.6**

②② Anmeldetag: **29.03.85**

⑤④ **Papierhilfsmittel.**

③⑩ Priorität: **11.04.84 DE 3413567**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.10.85 Patentblatt 85/42

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.01.88 Patentblatt 88/1

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 000 714
EP - A - 0 033 104
EP - A - 0 074 558
DE - A - 1 932 394
DE - A - 2 434 816
DE - A - 2 916 356
US - A - 3 251 882
US - A - 3 347 803
US - A - 3 632 559
US - A - 4 066 494
US - A - 4 281 199

**Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.**

⑦③ Patentinhaber: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

⑦② Erfinder: **Schröer, Wolf-Dieter, Dr.,**
Christian-Hess-Strasse 65, D-5090 Leverkusen (DE)
Erfinder: **Müszik, Janos, Dr.,**
Gabriele-Münter-Strasse 12, D-5090 Leverkusen (DE)
Erfinder: **Gramm, Günther, Dr., Am Sonnenhang 38,**
D-5090 Leverkusen 3 (DE)
Erfinder: **Benn, Otto, Dr., Im Ahlemaar 24,**
D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)

EP 0 158 247 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mittel zur Erhöhung der Retention von Fasern, Füllstoffen und Pigmenten sowie zur Beschleunigung der Entwässerung bei der Papierherstellung und als Flockungsmittel bei der Aufarbeitung von Abwässern der Papierherstellung durch Filtration, Sedimentation und Flotation.

Die deutsche Offenlegungsschrift 2 736 651 (EP-A-O 000 714) beschreibt Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Chlorpolyethylenglykol-etheraminen mit Polyamidaminen und anschließende Vernetzung mit polyfunktionellen Verbindungen erhalten werden. Die Chlorpolyethylenglykol-etheramine werden durch Bortrifluorid-Etherat katalysierte Addition von 2 Mol Epichlorhydrin an 1 Mol Polyethylenglykol-ether und anschließende Kondensation einer Seite der Kette mit speziellen Aminen hergestellt.

Die Verwendung eines ambivalenten Polyetherbausteins, d.h. einer Verbindung, die sowohl mit Aminen als auch mit Vernetzern, damit aber auch mit sich selbst reagieren kann, führt zu uneinheitlichen Produkten.

Aus der US-Patentschrift 3 251 882 sind Polykondensate aus a) Epichlorhydrin und b) einem Vorkondensat aus einem Polyalkylenpolyamin und einem Polyoxyalkylenglykolchlorid mit einem Molekulargewicht von 100-800 bekannt. Die Kondensate werden zur Brechung von Emulsionen auf Petroleum/Wasser-Basis eingesetzt.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 1 932 394 sind wasserlösliche, selbstvernetzende Polyaminharze bekannt, die aus Aminoethern und Epichlorhydrin hergestellt werden und als Nassfestmittel für Papier Verwendung finden.

Die deutsche Offenlegungsschrift 2 434 816 beschreibt Kondensate aus Polyamidaminen und Polyalkylenoxiderivaten, die an den endständigen OH-Gruppen mit mindestens äquivalenten Mengen Epichlorhydrin umgesetzt werden. Die Kondensation wird bei 20 bis 100°C in wässriger Lösung durchgeführt, wobei befriedigend wirksame Produkte insbesondere dann erhalten werden, wenn die Polyamidamine mit Ethylenimin gepfropft sind.

Aus den europäischen Patentanmeldungen O 033 104 und O 074 558 sind wasserlösliche Kondensationsprodukte aus Aminogruppen enthaltenden Verbindungen und wasserlöslichen Vernetzern, die ihrerseits in Mehrstufenreaktionen aus Epichlorhydrin oder Dichlorhydrin und Aminogruppen enthaltenden Verbindungen hergestellt wurden, und deren Verwendung bei der Papierherstellung bekannt.

Die Schliessung der Wasserkreisläufe bei der Papierherstellung führt zu einer Anreicherung von Störstoffen im System, die die Wirkung der Papierhilfsmittel, insbesondere auch der genannten Polyamidamine, nachteilig beeinflussen.

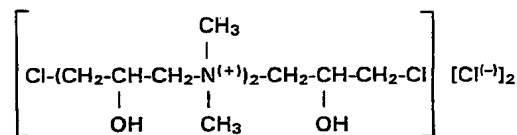
Insbesondere bilden die Störstoffe Ablagerungen und verschlechtern die Retention.

Aufgabe der Erfindung waren daher wirksame störstoffunempfindliche Hilfsmittel für die Herstellung von Papier, ohne auf irgendeine Komponente monomeres Ethylenimin aufpfropfen zu müssen.

Es wurde nun gefunden, dass man ausgezeichnet wirksame Mittel zur Erhöhung der Retention von Fasern, Füllstoffen und Pigmenten sowie zur Beschleunigung der Entwässerung bei der Papierherstellung und als Flockungsmittel bei Aufarbeitung von Abwässern der Papierherstellung durch Filtration, Sedimentation und Flotation erhält, wenn man als wirksame Komponente eines oder mehrere stickstoffhaltige Kondensationsprodukte einsetzt, welche durch Umsetzung von

A) aliphatischen, halogengruppenfreien Polyol-etheraminen, die zusammenhängende Polyethersegmente enthalten, innerhalb dieser Segmente keine Aminogruppen tragen und erhalten werden aus ω -Chlorpolyolethern und Polyalkylenpolyaminen im Molverhältnis von Chlor im ω -Chlorpolyolether zu Polyalkylenpolyamin von 1 zu 0,95 bis 1,30 mit

B) gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen aus den Gruppen
 α,ω -Alkyldihalogenide,
Halogenhydrine,
Epihalogenhydrine,
Bisepoxyverbindungen,
Chlorameisensäureester und
Glycidylether von Polyalkylenoxiden sowie Verbindungen der Formel



gegebenenfalls in Gegenwart von

C) Polyaminopolyamiden und/oder

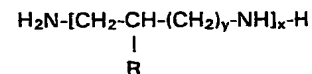
D) Polyalkylenpolyaminen

erhältlich sind, wobei soviel der Komponente B) eingesetzt wird, dass alle funktionellen Gruppen der Verbindungen B abreagiert haben und dass wasserlösliche Polykondensate entstehen, die bei 25°C in 25prozentiger wässriger Lösung eine Viskosität von 100 bis 1000 mPa·s aufweisen.

Vorzugsweise werden Mittel eingesetzt, die als wirksame Komponente Umsetzungsprodukte von aliphatischen, halogengruppenfreien Polyetheraminen, erhalten durch Umsetzung von

a) ω -Polychlorpolyolethern mit einer Funktionalität von 1.90 - 3.10 Mol-Cl/Mol und

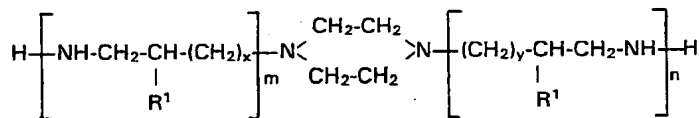
b) Polyalkylenpolyaminen der allgemeinen Formel



in der
R H oder CH₃,
y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1 und
x eine Zahl von 1 bis 50 bedeuten,

und oder

c) Polyalkylenpolyaminen der allgemeinen Formel

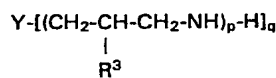


in der

 $\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 , x, y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1, m eine Zahl von 1 bis 50 und n eine Zahl von 0 bis 50 bedeuten,

und/oder

d) Polyalkylenpolyaminen der allgemeinen Formel



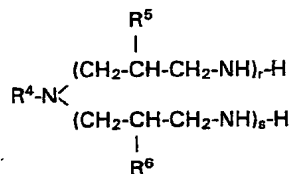
in der

$\text{Y} =$ Sauerstoff, Schwefel oder den mindestens zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Hydroxyl- und/oder Sulfhydrylgruppen aufweisenden Verbindung,

 $\text{R}^3 =$ Wasserstoff oder CH_3 , $p =$ eine ganze Zahl ≥ 1 , vorzugsweise 1 - 3, $q =$ eine ganze Zahl ≥ 2 , vorzugsweise 2 - 4,

und/oder

e) Aminen der Formel



In der

R^4 für einen gegebenenfalls durch eine Amino- oder Hydroxygruppe substituierten C_1 - C_{18} -Alkylrest und

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen, und

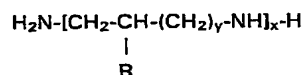
r und s eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5, ist,

mit

B) den vorstehend genannten, gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von

C) Polyaminopolyamiden, die aus 1 Molteil einer Dicarbonsäure mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und 0,8 bis 1,4 Molteilen eines Polyalkylenpolyamins mit 3 bis 10 Alkylenimineinheiten erhalten worden sind, und/oder

D) Polyalkylenpolyaminen der allgemeinen Formel



in der

 $\text{R} = \text{H}$ oder CH_3 , y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1 und x eine Zahl von 4 bis 2500 bedeuten,

oder Mischungen dieser Polyalkylenpolyamine mit Aminen der gleichen allgemeinen Formel, in der aber

 x eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet, enthalten,

wobei soviel der Komponente B eingesetzt wird, dass alle funktionellen Gruppen der Verbindungen B abreagiert haben und dass wasserlösliche Polykondensate entstehen, die bei 25°C in 25prozentiger wässriger Lösung eine Viskosität von 100 bis 1000 mPa·s aufweisen.

Als bevorzugte ω -Polychlorpolyolether a) werden Additionsverbindungen aus Polyolethern und Epichlorhydrin, die eine Funktionalität von 1,90 - 3,10 Mol-Cl/Mol aufweisen, eingesetzt.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser wasserlöslichen Polykondensate und ihre Verwendung als Mittel zur Erhöhung der Retention von Fasern, Füllstoffen und Pigmenten sowie zur Beschleunigung der Entwässerung bei der Papierherstellung und zur Aufarbeitung von Papiermaschinenabwässern durch Filtration, Sedimentation und Flotation.

Die aliphatischen Polyoletheramine werden durch Umsetzung von ω -Chlorpolyethern mit Polyalkylenpolyaminen in Abwesenheit von Lösungsmitteln, bestenfalls in Gegenwart geringer Mengen Wasser (z.B. Restwasser der technischen Polyalkylenpolyamine), bei einer Temperatur von 80 bis 200°C , vorzugsweise 100 bis 180°C erhalten. Dabei werden vorteilhaft 30 bis 50% des ω -Chlorpolyolethers zusammen mit der gesamten Aminmenge auf die Reaktionstemperatur gebracht und erst dann die Restmenge ω -Chlorpolyolether zugesetzt und die Reaktion zu Ende geführt. Natürlich ist es auch möglich, die Gesamtmenge ω -Chlorpolyolether erst bei der Reaktionstemperatur zum Amingemisch zu geben. Eine weitere Möglichkeit der Reaktionsführung besteht darin, die Gesamtmenge ω -Chlorpolyolether und Amin bei einer Temperatur zu mischen, bei der die Reaktionszeit im Verhältnis zur Mischzeit lang ist (d.h. Temperaturen vorzugsweise unter 90°C), und anschließend das Gemisch auf die Reaktionstemperatur zu bringen. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Reaktionsprodukt mit soviel Wasser versetzt, dass eine homogene Lösung entsteht. Auf diese Weise werden 20 - 80% wässrige Lösungen der Polyoletheramine erhalten.

Das Verhältnis von ω -Chlorpolyolether zu Polyalkylenpolyaminen sollte so gewählt werden, dass einheitliche Produkte erhalten werden. Dazu sind wenigstens nahezu äquimolare Mengen Polyalkylenpolyamin notwendig. Der Aminüberschuss in Mol wird bezogen auf den Gehalt an reaktiven Chlorgruppen im ω -Chlorpolyolether.

Die Polyetheramine werden erhalten, wenn auf 1 Mol Chlor im ω -Chlorpolyolether 0,95 bis 1,30 Mol

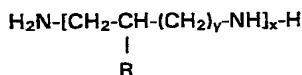
Polyalkylenpolyamin eingesetzt werden. Vorzugsweise werden auf 1 Mol Chlor im ω -Chlorpolyolether 1,05 bis 1,20 Mol Polyalkylenpolyamin eingesetzt. Es kann aber auch durchaus in Gegenwart eines grösseren Überschusses Polyalkylenpolyamin kondensiert werden. Die Abtrennung des nicht umgesetzten Polyalkylenpolyamins ist in der Regel nicht notwendig, da dieses bei der nachfolgenden Umsetzung mit den Vernetzern in das Polykondensat mit eingebaut wird.

Die Herstellung von ω -Chlorpolyolethern ist bekannt. Sie können durch Umsetzung von Polyethylenglykolen mit Phosgen oder Thionylchlorid gemäss DE-OS 2 934 854 erhalten werden. Einen anderen Weg beschreibt z.B. die DE-OS 2 434 816. Polyethylenglykole werden unter Zusatz von Lewis-Säuren als Katalysatoren, wie z.B. Zinn(IV)chlorid, Zinkchlorid, Eisen(III)chlorid, Aluminiumchlorid oder Bortrifluorid bzw. deren Additionsverbindungen an Elektronendonatoren, wie z.B. Wasser, Ether, Carbonsäuren, wobei Additionsverbindungen aus 100 Teilen Polyethylenglykol und 0,05 bis 10 Teilen Bortrifluorid bevorzugt werden, mit Epichlorhydrin bei 40 bis 100°C umgesetzt. Das Molverhältnis von OH-Gruppen zu Epichlorhydrin wird so gewählt, dass Polyglykoladditionsverbindungen mit 1,90 bis 3,10 Mol reaktiven Chloratomen pro Mol Additionsverbindung erhalten werden. Bevorzugt wird eine Funktionalität von 2,10 - 2,80 Mol-Cl/Mol. Die Funktionalität Mol-Cl/Mol wird durch quantitative Analyse bestimmt.

Die verwendbaren Polyalkylenpolyole sind im wesentlichen aus Ethylenoxideinheiten aufgebaut. Doch kann auch Propylenoxid bis zu einem Gehalt von 25 Mol-% vorzugsweise jedoch nur bis zu 10 Mol-% statistisch oder blockweise einpolymerisiert sein. Die mittleren Molgewichte der genannten Polyglykole betragen 200 bis 1200, insbesondere 400 bis 1000.

Sie werden in bekannter Weise durch Umsetzung von Polyolen mit den genannten Alkylenoxiden erhalten. Im Sinne der Erfindung geeignete Polyole enthalten mindestens zwei OH-Gruppen und leiten sich von Trimethylolpropan oder Glycerin ab.

Als Polyalkylenpolyamine der Formel



in der

R = H oder CH₃,

y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1 und

x = 1 bis 3 bzw. 4 bis 50 bedeuten,

seien vor allem die Polyethylenpolyamine genannt, bei denen y für null steht, z.B. Ethylendiamin, Propylendiamin-1,2, Diethylentriamin, Dipropylen-

triamin, Triethylentetramin, Tripropylentetramin, Tetraethylenpentamin, Tetrapropylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Pentapropylenhexamin, Hexaethylenheptamin, Heptaethylenoktamin, Heptapropylenoktamin und ihre Gemische sowie Polyethylenglykole, die zudem noch einen oder mehrere Piperazinringe enthalten, wie Aminoethylpiperazin, Pentaethylenpentamin, Oktaethylenheptamin und deren Gemische, insbesondere aber

a) das bei der diskontinuierlichen, (z.B. Houben-Weyl, 4. Auflage, XI/1, Seite 44), oder bei der kontinuierlichen (z.B. im GB-PS 1 832 534 und 2 049 467) Umsetzung von 1 Mol 1,2-Dichlorethan mit wässrigem Ammoniak (6 - 30 Mol), gegebenenfalls in Gegenwart von zugesetztem Ethylendiamin oder Diethylentriamin (US-PS 2 769 841 und US-PS 3 484 488) erhaltene Polyethylenpolyamingemisch, das erhebliche Anteile an Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylenhexamin, Hexaethylenheptamin, Heptaethylenheptamin und höhere Amine enthält, und vor allem

b) das nach Abdestillieren von Ethylendiamin, evtl. auch noch Diethylentriamin und Triethylentetramin aus dem gemäss a) hergestellten Basengemisch verbleibende Polyethylenpolyamingemisch, insbesondere Basengemische,

c) die durch Kondensation von 1,2-Dichlorethan mit den obengenannten Polyethylenpolyaminen, einzeln oder im Gemisch, herstellbaren mehrwertigen oligomeren Aminen mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 2000, insbesondere 500 bis 1500,

d) die durch Polymerisation von 1,2-Alkyleniminen erhältlichen mehrwertigen Aminen mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 2000, insbesondere 500 bis 1500.

Als weitere Polyalkylenpolyamine der vorstehend genannten Formel seien noch genannt:

e) reine Polypropylenpolyamine und deren Gemische und

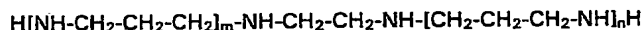
f) gemischte Polyethylenpolypropylenpolyamine und deren Gemische, vor allem die durch ein- bzw. mehrmalige Umsetzung von Ethylendiamin bzw. Propylen-diamin-1,3 mit Acrylnitril und jeweils nachfolgender Hydrierung erhalten sind, z.B. mehrwertige Amine der Formel



wobei

x eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet,

sowie diejenigen der Formel



wobei

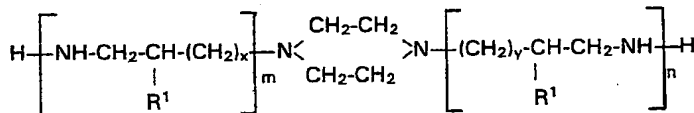
m eine ganze Zahl von 1 bis 5 und

n eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet, ausserdem

g) die durch Kondensation von 1,2-Dichlorethan mit den unter e) und f) genannten Polyalkylenpolyaminen herstellbaren mehrwertigen Aminen mit

einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 2000 insbesondere 500 bis 1500.

Es ist häufig vorteilhaft, wenn die Polyalkylenpolyamine zum überwiegenden Teil aus Polyaminen der allgemeinen Formel



bestehen, worin

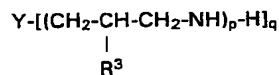
$\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 ,

x, y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1,

m eine Zahl von 1 bis 50 und

n eine Zahl von 0 bis 50 bedeuten.

In manchen Fällen ist es von Vorteil, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexamine der folgenden Formel einzusetzen:



in der

Y für Sauerstoff, Schwefel oder den mindestens zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Hydroxyl- und/oder Sulphydrylgruppen aufweisenden Verbindung steht,

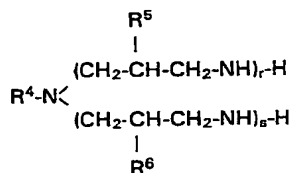
R^3 Wasserstoff oder die Methylgruppe bedeutet,

p eine ganze Zahl von mindestens 1, vorzugsweise 1 - 3, ist und

q für eine ganze Zahl von mindestens 2, vorzugsweise 2 - 4 steht.

Vertreter dieser Polyamine sind beispielsweise Bis-(3-amino-propyl)-ether, Bis-(3-aminopropyl)-sulfid, Ethylenglykol-bis-(3-amino-propyl)-ether, Dithioethylenglykol-bis-(3-aminopropyl)-ether, Neopentylenglykol-bis-(3-amino-propyl)-ether, Hexahydro-p-xylylen-glykol-bis-(3-amino-propyl)ether und Hydrochinon-bis(3-amino-propyl)-ether,

sowie Amine der Formel



in der

R^4 für einen gegebenenfalls durch eine Amino- oder Hydroxygruppe substituierten C_1 - C_{18} -Alkylrest und

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen und

r und s eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5, sind.

Vertreter dieser Polyamine sind beispielsweise Ethyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, 2-Hydroxyethyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, n-Butyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, Tris-(3-amino-propyl)-amin und vor allem Methyl-bis-(3-amino-propyl)-amin.

Ganz besonders bevorzugt wird ein Basengemisch, das zu wenigstens 60 Mol-% aus Aminoethylpiperazin, maximal 20 Mol-% Diethylentriamin und im übrigen aus anderen vorstehend genannten Aminen besteht.

Erfindungsgemässe aliphatische, halogengruppenfrei Polyetheramine lassen sich auch auf andere Art und Weise herstellen. Die DAS 1 215 373 beschreibt z.B. die reduktive Aminierung von Polyglykolethern. Auch die Umsetzung von Polyalkylenpolyolen mit Acrylnitril und anschliessende Hydrierung ist beispielsweise ein Weg zu erfindungsgemässen Polyetheraminen.

Als gegenüber Aminogruppen polyfunktionelle Verbindungen eignen sich zur Herstellung der erfindungsgemässen Polykondensate insbesondere solche polyfunktionellen Verbindungen, die in wässriger Lösung bei pH-Werten über 6, vorzugsweise über 8, mit den in den basischen Polyamiden enthaltenen Aminogruppen vollständig zu reagieren vermögen.

Als gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen seien beispielsweise genannt:

bifunktionelle Verbindungen, wie α, ω -Alkyldihalogenuide, z.B. insbesondere 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,6-Dichlorhexan;

Halogenhydrine bzw. Epihalogenhydrine, z.B. Epichlorhydrin, 1,3-Dichlorpropanol-(2), Bis-(3-chlor-2-hydroxypropyl)-ether, 1,4-Dichlor-2,3-epoxybutan;

Bis-epoxy-Verbindungen, z.B. 1,2,3,4-Diepoxybutan, Diglycidylether, Ethan-1,2-bis-glycidylether; Chlorameisensäureester,

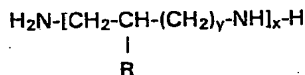
3-Chlor-2-hydroxypropylether und Glycidylether von Polyalkylenoxiden, z.B. Polyethylenoxiden, sowie von Umsetzungsprodukten von 1 - 50 Mol Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, mit 1 Mol zwei- oder mehrwertiger Polyole oder anderer mindestens zwei aktive Wasserstoffatome enthaltender Verbindung;

trifunktionelle Verbindungen, wie 1,3,5-Triacryloylhexahydro-s-triazin, sowie das bifunktionelle Alkylierungsmittel hergestellt nach US-PS 3 632 559, Beispiel 2, 1.

Besonders bevorzugte Verbindungen B sind Dichlorethan und Epichlorhydrin.

Der Aufbau der erfindungsgemässen Polyaminopolyamide C ist bereits aus den Druckschriften DE-PS 1 771 814 und DE-PS 1 771 043 bekannt.

Als Polyalkylenpolyamine D der Formel



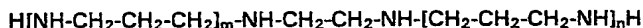
in der $\text{R} = \text{H}$ oder CH_3 , y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1 und $x = 1$ bis 3 bzw. 4 bis 2500 bedeuten, seien vor allem die Polyethylenpolyamine genannt, bei denen y für null steht z.B. Ethylendiamin, Propylendiamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin, Tripropylentetramin, Tetraethylenpentamin, Tetrapropylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Pentapropylenhexamin, Hexaethylenheptamin, Heptaethylenoktamin, Heptapropylenoktamin und ihre Gemische sowie Polyethylen-

polyamine, die zudem noch einen oder mehrere Piperazinringe enthalten, wie Aminoethylpiperazin, Pentaethylenpentamin, Oktaethylenheptamin und deren Gemische, insbesondere aber

a) das bei der diskontinuierlichen, (z.B. Houben-Weyl, 4. Auflage, XI/1, Seite 44), oder bei der kontinuierlichen (z.B. im GB-PS 1 832 534 und 2 049 467) Umsetzung von 1 Mol 1,2-Dichlorethan mit wässrigem Ammoniak (6 - 30 Mol), gegebenenfalls in Gegenwart von zugesetzten Ethylendiamin oder Diethylentriamin (US-PS 2 769 841 und US-PS 3 484 488) erhaltene Polyethylenpolyamingenmisch, das erhebliche Anteile an Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylenhexamin, Hexaethylenheptamin, Heptaethylenheptamin und höhere Amine enthält, und vor allem

b) das nach Abdestillieren von Ethylendiamin, evtl. auch noch Diethylentriamin und Triethylentramin aus dem gemäss a) hergestellten Basengemisch verbleibende Polyethylenpolyamingenmisch,

c) die durch Kondensation von 1,2-Dichlorethan mit den obengenannten Polyethylenpolyaminen, einzeln oder im Gemisch, herstellbaren mehrwertigen



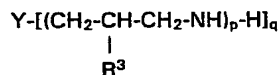
wobei

m eine ganze Zahl von 1 bis 5 und

n eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet, ausserdem

g) die durch Kondensation von 1,2-Dichlorethan mit den unter e) und f) genannten Polyalkylenpolyaminen herstellbaren mehrwertigen Amine mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 10 000 insbesondere 2000 bis 5000.

In manchen Fällen ist es von Vorteil, wenn ein Teil der zum Einsatz gelangenden Polyalkylenpolyamine D durch andersartige Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexamine ersetzt wird, z.B. durch Amine der Formel



in der

Y für Sauerstoff, Schwefel oder den mindestens zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Hydroxyl- und/oder Sulfhydrylgruppen aufweisenden Verbindung steht,

R³ Wasserstoff oder die Methylgruppe bedeutet,

p eine ganze Zahl von mindestens 1, vorzugsweise 1 - 3, ist und

q für eine ganze Zahl von mindestens 2, vorzugsweise 2 - 4 steht.

Vertreter dieser Polyamine sind beispielsweise Bis-(3-amino-propyl)-ether, Bis-(3-aminopropyl)-sulfid, Ethylenglykol-bis-(3-amino-propyl)-ether, Diethioethylenglykol-bis-(3-aminopropyl)-ether, Neopentylenglykol-bis-(3-amino-propyl)-ether, Hexahydro-p-xylylen-glykol-bis-(3-amino-propyl)ether und Hydrochinon-bis-(3-amino-propyl)-ether,

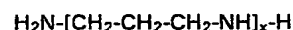
oligomeren Amine mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 10 000, insbesondere 2000 bis 5000,

d) die durch Polymerisation von 1,2-Alkylenaminen erhältlichen mehrwertigen Amine mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 10 000, insbesondere 2000 bis 5000.

Als weitere Polyalkylenpolyamine der vorstehend genannten Formel seien noch genannt:

e) reine Polypropylenpolyamine und deren Gemische und

f) gemischte Polyethylenpolypropylenpolyamine und deren Gemische, vor allem die durch ein- bzw. mehrmalige Umsetzung von Ethylendiamin bzw. Propylendiamin-1,3 mit Acrylnitril und jeweils nachfolgender Hydrierung erhalten sind, z.B. mehrwertige Amine der Formel

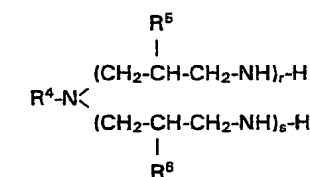


wobei

x eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet

sowie diejenigen Reste der Formel

sowie Amine der Formel



in der

R⁴ für einen gegebenenfalls durch eine Amino- oder Hydroxygruppe substituierten C₁-C₁₈-Alkylrest und

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen und

r und s eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5, sind.

Die Mengenverhältnisse der Komponenten A:C:D betragen bei der Herstellung der in den erfindungsgemässen Mitteln enthaltenen stickstoffhaltigen Kondensationsprodukte:

A: 20 bis 100 Gewichtsteile, vorzugsweise 40 bis 80 Gewichtsteile,

C: 0 bis 80 Gewichtsteile, vorzugsweise 20 bis 60 Gewichtsteile,

D: 0 bis 80 Gewichtsteile, vorzugsweise 20 bis 60 Gewichtsteile.

Die Gewichtsverhältnisse der essentiellen Komponente B schwanken in Abhängigkeit von Art und Menge von A, C und D sehr stark. Wie oben beschrieben, setzt man soviel der Komponente B ein, dass wasserlösliche Polykondensate entstehen, die bei 25°C in 25prozentiger wässriger Lösung eine Viskosität von 100 bis 1000 mPa·s aufweisen.

Die Mengenverhältnisse der polyfunktionellen Verbindungen B zu den anderen Komponenten A, C und D werden zweckmässigerweise so bemessen, dass die zur Bildung des gewünschten Kondensationsgrades des wasserlöslichen Polykondensats notwendigen Mengen nicht wesentlich überschritten werden. Die Mindestmenge an gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen B, die anzuwenden sind, um Umsetzungsprodukte mit dem gewünschten hohen Molekulargewicht bzw. Lösungen derselben zu der angestrebten Viskosität bei 25°C (d.h. 100 - 1000 mPa·s, vorzugsweise 200 bis 400 mPa·s einer 25%igen wässrigen Lösung) zu erhalten, sind hauptsächlich vom Molekulargewicht der Komponenten abhängig und lassen sich durch Vorversuche von Fall zu Fall leicht feststellen.

Wichtig ist dabei, dass alle funktionellen Gruppen der Verbindungen B abreagiert haben, so dass das Reaktionsprodukt praktisch frei von selbstvernetzten Gruppen ist.

Die Herstellung der Polykondensate aus den Polyetheraminen A und gegebenenfalls den Polyamidaminen C und/oder den Polyalkylenpolyaminen D, kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, z.B. dadurch, dass man Mischungen aus A gegebenenfalls C und/oder D und den gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen B in wässrigen Medien bei pH-Werten über 6 und bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C so lange rührt, bis eine Probe der Reaktionsmischung in Form einer 10%igen wässrigen Lösung bei 25°C eine Viskosität von mindestens 10 mPa·s aufweist. Häufig ist es von Vorteil, wenn man zu der Mischung von A und/oder C und/oder D im wässrigen Milieu die polyfunktionellen Verbindungen unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen portionsweise nach und nach zusetzt bis die gewünschte Viskosität erreicht ist. Der Gehalt der Reaktionslösung an Einwirkungsprodukten, der vorzugsweise zwischen 10 und 30 Gewichtsprozent liegt, wird dann, falls die Reaktion bei einer höheren Konzentration durchgeführt wurde, durch Verdünnen mit Wasser auf den gewünschten Endwert eingestellt. In manchen Fällen ist es zur Beendigung der Einwirkung nach Erreichen der angestrebten Viskosität notwendig, den pH-Wert der Reaktionslösung durch Zugabe von Säuren, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure, auf pH 6, vorzugsweise auf 4 bis 5 einzustellen. Dies trifft vor allem für den Fall zu, dass die zur Bildung des gewünschten Kondensationsgrades des wasserlöslichen Polykondensats erforderliche Mindestmenge an funktionellen Verbindungen erheblich überschritten worden ist.

Die Kondensation kann auch in einem geschlossenen Gefäss bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes der gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindung B, insbesondere bei Verwendung von Dihalogenalcanen, vorzugsweise zwischen 90 bis 150°C und Drücken zwischen 3 - 8 bar durchgeführt werden. Ein Abstoppen der Reaktion ist durch Zugabe von Säure hierbei normalerweise nicht erforderlich.

Die Gesamtkonzentration der Komponenten in der wässrigen Reaktionsmischung sollte 10 bis 50 Gewichtsprozent betragen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemässen Reaktionsprodukte braucht die Umsetzung der polyfunktionellen Verbindung B nicht unbedingt mit einem Gemisch von A und/oder C und/oder D zu erfolgen. Es ist auch möglich, zunächst eine der drei Komponenten A oder C oder D oder Kombinationen zweier dieser Verbindungen mit der polyfunktionellen Verbindung B zu einem Vorkondensat reagieren zu lassen und dieses dann in zweiter Stufe mit der anderen Komponente umzusetzen.

Die Polykondensate sind durch ein Mindestmolekulargewicht von 2500, vorzugsweise 5000, gekennzeichnet. Die obere Grenze ihres Molekulargewichtes ist durch ihre Eigenschaft, wasserlöslich zu sein, gegeben. Eine zahlenmässige Beschreibung der oberen Grenze ihres Molekulargewichtes ist nicht möglich, da diese stark von den zugrundeliegenden Polyaminen und der Zahl der in ihnen enthaltenen wasserlöslich-machenden Gruppen abhängt.

Bei der Verwendung der Polykondensate als Hilfsmittel zur Erhöhung der Retention von Fasern, Füllstoffen und Pigmenten sowie als Entwässerungsschleunigungsmittel geht man in an sich bekannter Weise so vor, dass man die erfindungsgemässen Polykondensate in Form von verdünnten wässrigen Lösungen der Papierstoffsuspension vor dem Stoffauflauf zusetzt, wobei die Dosierstelle so gewählt wird, dass eine gute Verteilung des Hilfsmittels in der Rohstoffsuspension gesichert ist, aber eine zu lange Kontaktzeit vermieden wird. Die Mengen an Polykondensat, die zur Erzielung der gewünschten retinierenden Wirkung und/oder entwässerungsschleunigenden Wirkung erforderlich sind, lassen sich durch Vorversuche ohne Schwierigkeiten ermitteln; im allgemeinen empfiehlt es sich, 0,005 bis 0,5 Gewichtsprozent Polykondensat, bezogen auf das Trockengewicht des Papiers, zu verwenden. Der Zusatz von erfindungsgemässen Polyaminen vor dem Stoffauflauf einer Papiermaschine wirkt sich ausserdem vorteilhaft bei der Aufarbeitung der Papiermaschinenabwässer durch Filtration, Flotation oder Sedimentation aus; die koagulierende Wirkung der erfindungsgemässen Polykondensate erleichtert die Abtrennung von Papierstoffbestandteilen aus dem Papiermaschinenabwasser sehr wesentlich.

Bei der Verwendung der erfindungsgemässen Polykondensate als Hilfsmittel bei der Aufarbeitung von Papiermaschinenabwässern durch Filtration, Flotation oder Sedimentation kann man ebenfalls in an sich bekannter Weise vorgehen, bevorzugt in der Weise, dass man die in Betracht kommenden Umsetzungsprodukte in Form von verdünnten wässrigen Lösungen dem Papiermaschinenabwasser zweckmässig vor Eintritt in den Stofffänger zusetzt.

Die Mengen an Polyaminen, die eine ausreichende Koagulation der in Papiermaschinenabwässern enthaltenen Papierstoffbestandteile bewirken, sind nach der Zusammensetzung der Abwässer zu bemessen und lassen sich von Fall zu Fall durch Vorversuche leicht ermitteln; im allgemeinen sind hierfür Mengen von 0,005 bis 2 g Polyamin pro m³ Abwasser ausreichend.

Die erfindungsgemässen Kondensate zeigen im Vergleich zu ähnlichen bekannten Verbindungen im Anwendungsbereich von pH 4,0 - 8,0 eine Steige-

rung der retardierenden Wirksamkeit, insbesondere aber Entwässerungsbeschleunigung.

Die erfindungsgemässen Polykondensate zeigen in geschlossenen Wasserkreislaufsystemen eine besonders geringe Empfindlichkeit gegen angereicherte Störstoffe.

Einige erfindungsgemässe Polykondensate und ihre Verwendung zur Erhöhung der Retention von Fasern, Füllstoffen und Pigmenten sowie zur Entwässerungsbeschleunigung bei der Papierherstellung sind nachstehend beschrieben.

Beispiele

Herstellung der Polyglykoetheramine A

a Teile Polyglykoether mit der Zusammensetzung b und dem mittleren Molgewicht c wurden mit d Teilen Bortrifluoridetherat versetzt, auf 70°C erhitzt und bei 70 - 80°C e Teile Epichlorhydrin (f Mol Epichlorhydrin pro Mol Polyglykoether) in g Stunden zugesetzt, h Stunden bei 80°C gerührt und dann abgekühlt.

i Teile dieses Umsetzungsproduktes wurden bei k°C in l Teile Amin oder Amingemisch m eingerührt und das Gemisch noch n Stunden bei 0°C gerührt. Dann wurde auf 90 - 95°C abgekühlt und mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 50% verdünnt.

Im folgenden haben die genannten Abkürzungen folgende Bedeutung:

| | |
|-----------------|--|
| PEO/TMP: | Polyethylenoxid auf Trimethylolpropan gestartet |
| PPO/Glykol: | Polypropylenoxid auf Glykol gestartet |
| DTRA: | Diethylentriamin |
| AEP: | Aminoethylpiperazin |
| BAPMA: | Bis-aminopropylmethylamin |
| AEP-DTRA: | Gemisch aus Aminoethylpiperazin und Diethylentriamin |
| AEP-DTRA-BAPMA: | Gemisch aus Aminoethylpiperazin, Diethylentriamin und Bis-aminopropylmethylamin. |

Tabelle 1

| A | a | b | c | d | e | f | g | h | i | k | l | m | n | o |
|----|-----|--------------------------|------|-----|------|------|-----|---|-----|-----|----|---------------------------------|---|-----|
| 1 | 215 | Polyethylglykol | 612 | 1.1 | 67.4 | 2.07 | 1.0 | 5 | 223 | 100 | 67 | DTRA | 3 | 120 |
| 2 | 215 | » | 612 | 1.1 | 67.4 | 2.07 | 1.0 | 5 | 223 | 100 | 84 | AEP | 3 | 120 |
| 3 | 215 | » | 612 | 1.1 | 67.4 | 2.07 | 1.0 | 5 | 223 | 100 | 94 | BAPMA | 3 | 120 |
| 4 | 120 | » | 400 | 1.0 | 69.4 | 2.50 | 1.0 | 5 | 113 | 100 | 90 | BAPMA | 4 | 100 |
| 5 | 500 | » | 1450 | 2.0 | 80.0 | 2.50 | 0.5 | 5 | 253 | 100 | 73 | BAPMA | 5 | 100 |
| 6 | 673 | PEO/TMP ¹⁾ | 673 | 2.0 | 192 | 2.07 | 1.5 | 2 | 150 | 100 | 51 | AEP-DTRA ²⁾ | 5 | 100 |
| 7 | 337 | » | 673 | 1.5 | 128 | 2.75 | 1.0 | 2 | 150 | 100 | 68 | » | 5 | 100 |
| 8 | 673 | » | 673 | 2.0 | 208 | 2.25 | 1.0 | 3 | 150 | 100 | 54 | AEP-DTRA ³⁾ BAPMA | 3 | 120 |
| 9 | 268 | » | 306 | 1.0 | 182 | 2.25 | 1.0 | 2 | 150 | 100 | 84 | AEP-DTRA ³⁾ BAPMA | 5 | 100 |
| 10 | 127 | PPO/Glykol ⁴⁾ | 423 | 0.5 | 65 | 2.30 | 1.0 | 3 | 150 | 100 | 53 | DTRA | 5 | 100 |

¹⁾ Polyethylenoxid auf Trimethylolpropan gestartet. ²⁾ Gewichtsverhältnis AEP-DTRA = 10 : 1.

³⁾ Gewichtsverhältnis AEP/DTRA/BAPMA = 10 : 1 : 2. ⁴⁾ Polypropylenoxid auf Glykol gestartet.

A 11

673 Gew.-Teile auf TMP gestartetes PEO mit dem Molgewicht 673 wurden mit 2,0 Teilen Bortrifluoridetherat versetzt, auf 70°C erhitzt und bei 70 - 80°C wurden 208 Gew.-Teile Epichlorhydrin in 1 Std. zugesetzt und die Mischung noch 3 Stunden bei 80°C gerührt.

50 Gew.-Teile des Umsetzungsproduktes wurden bei Raumtemperatur mit einer Mischung aus 42 Gew.-Teilen AEP, 4 Gew.-Teilen DETA und 8 Gew.-Teilen BAPMA verrührt und auf 100°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden dann weitere 100 Gew.-Teile des Umsetzungsproduktes in 1 Stunde zugesetzt und noch 3 Stunden bei 120°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen auf 90 - 95°C wurden 204 Gew.-Teile Wasser unter weiterem Abkühlen eingerührt.

A 12

Wie bei A 11 beschrieben, wurden 150 Gew.-Teile Umsetzungsprodukt aus Polyethylenglykol und Epichlorhydrin hergestellt und von 80 auf 60°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Mischung aus 42 Gew.-Teilen AEP, 4 Gew.-Teilen DTRA und 8 Gew.-Teilen BAPMA in 1 Stunde eingerührt. Das Gemisch wurde anschliessend 3 Stunden auf 120°C erhitzt, auf 90 - 95°C abgekühlt und mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-% eingestellt.

Polyamidpolyamin C 1

In einem Reaktionsgefäss mit Gaseinleitungsrohr und absteigendem Kühler werden 108 g (1,05 Mol) Diethylentriamin mit 146 g (1 Mol) Adipinsäure unter Zusatz von 9 g (0,05 Mol) Adipinsäuredihydrazid vermischt, und das Gemisch wird unter Rühren und

Überleiten von sauerstofffreiem Stickstoff innerhalb von 3-4 Stunden auf 190°C erhitzt, wobei die Reaktionstemperatur im Bereich von 150-190°C in dem Mass erhöht wird, dass das entstehende Wasser gleichmässig abdestilliert. Nachdem etwa 30 g Wasser und geringe Mengen Diethylentriamin überdestilliert sind, wird das Reaktionsgemisch noch so lange bei 190-180°C unter vermindertem Druck (20-50 mm/Hg) gerührt, bis insgesamt 44 g Destillat angefallen sind, dann auf 130°C abgekühlt und mit der gleichen Gewichtsmenge (219 g) Wasser versetzt. Das gebildete basische Polyamid wird so in Form einer 50%igen wässrigen Lösung erhalten, die eine Viskosität von 300-400 mPa·s (= 300-400 cP) bei 25°C und ein Äquivalentgewicht von 340 besitzt.

Polyamidpolyamin C 2

a) 108 g (1,05 Mol) Diethylentriamin, 146 g (1,0 Mol) Adipinsäure und 28 g (0,25 Mol) ε-Caprolactam werden unter Zugabe von 9 g (0,05 Mol) Adipinsäure-dihydrazid, wie bei der Herstellung des Reaktionsproduktes C 1 beschrieben, zu dem entsprechenden basischen Polyamid umgesetzt. Die auf Zugabe der gleichen Gewichtsmenge Wasser erhaltene 50%ige Polyamidlösung besitzt eine Viskosität von 400-500 mPa·s (= 400-500 cP) bei 25°C und ein Äquivalentgewicht von 400.

Kondensationsprodukt 1

77,0 Gew.-Teile A 8 wurden in 77,0 Gew.-Teilen Wasser, zusammen mit 2,8 Gew.-Teilen Epichlorhydrin 24 Stunden bei 80°C gerührt.
Feststoffgehalt: 27,2 Gew.-%.
Viskosität bei 25°C: 208 mPa·s.

Kondensationsprodukt 2

85,0 Gew.-Teile C 1, 40,0 Gew.-Teile A 8 wurden in 129,0 Gew.-Teilen Wasser mit 2,9 Gew.-Teilen Epichlorhydrin 24 Stunden bei 80°C gerührt.
Feststoffgehalt: 25,8 Gew.-%.
Viskosität bei 25°C: 361 mPa·s.

Kondensationsprodukt 3

75,0 Gew.-Teile A 3 wurden in 75 Gew.-Teilen Wasser mit 5,2 Gew.-Teilen Epichlorhydrin 24 Stunden bei 80°C gerührt.
Feststoffgehalt: 29,2 Gew.-%.
Viskosität bei 25°C: 200 mPa·s.

Kondensationsprodukt 4

54,0 Gew.-Teile A 4, 62 Gew.-Teile C 1 und 119 Gew.-Teile Wasser wurden mit 3,9 Gew.-Teilen Epichlorhydrin 16 Stunden auf 80°C erhitzt.
Feststoffgehalt: 27,7 Gew.-%.
Viskosität bei 25°C: 459 mPa·s.

Kondensationsprodukt 5

54,0 Gew.-Teile A 4, 62,0 Gew.-Teile C 2 und 110 Gew.-Teile Wasser wurden mit 4,1 Gew.-Teilen Epichlorhydrin 16 Stunden auf 80°C gerührt.
Feststoffgehalt: 26,9 Gew.-%.
Viskosität bei 25°C: 12.

Kondensationsprodukt 6

200,0 Gew.-Teile A 8, 200 Gew.-Teile Wasser

und 12,0 Gew.-Teile Dichlorethan wurden 24 Stunden bei 80-90°C gerührt.

Feststoffgehalt: 24,5 Gew.-%.
Viskosität bei 25°C: 355 mPa·s.

Kondensationsprodukt 7

200,0 Gew.-Teile A 8, 200 Gew.-Teile Wasser und 14,0 Gew.-Teile Dichlorethan wurden in einem Druckgefäss 6 Stunden bei 125°C gerührt.
Feststoffgehalt: 25,8 Gew.-%.
Viskosität bei 25°C: 370 mPa·s.

Kondensationsprodukt 8

100,0 Gew.-Teile A 8, 100,0 Gew.-Teile C 1 und 200 Gew.-Teile Wasser wurden zusammen mit 8,6 Gew.-Teilen Dichlorethan in einem Druckgefäss 4 Stunden bei 125°C gerührt.
Feststoffgehalt: 24,1 Gew.-%.
Viskosität bei 25°C: 337 mPa·s.

Anwendungsbeispiel 1

Auf einer Laborpapiermaschine (Typ Kämmerer) wurden aus 40% gebleichtem Nadelsulfitzellstoff, 60% gebleichtem Birkensulfatzellstoff Papiere mit einem Flächengewicht von ca. 80 g/m² hergestellt. Dabei wurde einmal im sauren Bereich, zum anderen bei neutralen pH-Werten gearbeitet.

a) saurer Bereich

Zusatz von 40% China Clay als Füllstoff,
1% Harzleim
4% Aluminiumsulfat

zur Papiermasse. Der pH-Wert wurde mit Schwefelsäure auf 5,5 eingestellt.

b) neutraler Bereich

Zusatz von 40% Kreide als Füllstoff,
1% Aquapel 360 XZ (synthetischer Leim auf basis Stearyl-diketen von Fa. Hercules Inc.)

zur Papiermasse. Der pH-Wert wurde mit Natronlauge auf 7,5 eingestellt.

Vor dem Stoffauflauf der Papiermaschinen wurden mittels Dosierpumpe die 1%igen wässrigen Lösungen der Kondensationsprodukte 1 bis 8 zudosiert. Zum Vergleich wurden ebenfalls 1%ige Verdünnungen des bekannten Retentionsmittels I gemäss Beispiel 1 der DE-PS 1 771 814 bzw. des bekannten Retentionsmittels II gemäss Beispiel 1 aus der DE-OS 2 736 651 (EP-A-0 000 714) bzw. des bekannten Retentionsmittels III (US-PS 3 972 939, Beispiel 1) zudosiert.

Als Mass für die Retentionswirkung wurde der Feststoffgehalt im Abwasser der Papiermaschine bestimmt. Je geringer dieser Feststoffgehalt, umso besser ist die Retentionswirkung.

Die folgende Tabelle 2 veranschaulicht, dass die erfindungsgemässen Polyamine sowohl im sauren wie im neutralen Bereich eine sehr gute Retentionswirkung besitzen, und dass diese besser ist als diejenige, die bei Einsatz der bekannten Retentionsmittel erhalten wird. Die Zusatzmengen beziehen sich jeweils auf das Gewicht des luftgetrockneten Zellstoffes sowie auf die 25%ige Lösung des Retentionsmittels.

Tabelle 2

| Retentionsmittel | Zusatzmenge % | Trockenrückstand im Abwasser mg/l | |
|------------------------|------------------|--------------------------------------|--------|
| | | pH 5.5 | pH 7.5 |
| ohne | — | 850 | 1185 |
| Kondensationsprodukt 1 | 0.1 | 315 | 350 |
| » 2 | 0.1 | 315 | 340 |
| » 3 | 0.1 | 320 | 350 |
| » 4 | 0.1 | 315 | 345 |
| » 5 | 0.1 | 325 | 350 |
| » 6 | 0.1 | 320 | 340 |
| » 7 | 0.1 | 320 | 345 |
| » 8 | 0.1 | 320 | 345 |
| I | 0.1 | 355 | 385 |
| II | 0.1 | 335 | 380 |
| III | 0.1 | 330 | 385 |

Anwendungsbeispiel 2

Als Mass für die auf einer Papiermaschine zu erwartende Entwässerungsbeschleunigung wurde die sogenannte Entwässerungszeit bestimmt. Diese wird bestimmt, indem im Mahlgradprüfer nach Schopper-Riegler die Zeit gemessen wird, welche zur Einstellung eines bestimmten Mahlgrades bzw. Wasservolumens im Auslaufbecher erforderlich ist. Je kürzer die Zeit ist, um so besser ist die erzielbare Entwässerungsbeschleunigung.

Ein Stoffgemisch aus Altpapier und 10% Clay wurde am Schnellrührer aufgeschlagen und der pH-Wert eingestellt:

a) Saurer Bereich:

Zusatz von 0,5% Aluminiumsulfat, Einstellung von pH 4,5 mit Schwefelsäure.

b) Neutraler Bereich:

Einstellung von pH 7,0 mit Natronlauge.

25 200 ml der nach a) oder b) vorbereiteten 1%igen Papierstoff-Suspension wurden jeweils in der Reihe A mit Frischwasser, in der Reihe B mit einem Kreislaufwasser (geschlossener Kreislauf, Frischwasserbedarf 10 - 12 l/kg Papier, 27° dH Gesamthärte, 2480 mg Eindampfrückstand/l, 1149 mg O₂/l CSB-Wert) auf 1000 ml aufgefüllt und mit Hilfe des Schopper-Riegler-Gerätes die Entwässerungszeit bestimmt.

30 Die Zusatzmengen beziehen sich jeweils auf das Gewicht des luftgetrockneten Papierstoffes sowie auf die 25%ige Lösung der Kondensationsprodukte 1 bis 8.

35 Die folgende Tabelle 3 veranschaulicht den guten Entwässerungseffekt, der erfindungsgemässen Polyalkylenpolyamine sowohl im sauren als auch im neutralen Bereich. Zum Vergleich wurden ebenfalls die im Anwendungsbeispiel 1 aufgeführten bekannten Retentionsmittel zudosiert.

Tabelle 3

Entwässerungsbeschleunigung auf Altpapier, 10% Clay, 0,5% Alaun

| Kondensationsprodukt | Zusatz in % | Entwässerungszeit bei 60° SR in sec. (pH 4.5) | | Entwässerungszeit bei 60° SR in sec. (pH 7) | |
|----------------------|----------------|--|-----|--|-----|
| | | A | B | A | B |
| — | | 111 | 122 | 140 | 136 |
| 1 | 0.2 | 61 | 84 | 63 | 88 |
| 2 | 0.2 | 64 | 89 | 65 | 89 |
| 3 | 0.2 | 68 | 90 | 68 | 89 |
| 4 | 0.2 | 60 | 84 | 62 | 86 |
| 5 | 0.2 | 62 | 86 | 64 | 88 |
| 6 | 0.2 | 61 | 85 | 62 | 85 |
| 7 | 0.2 | 60 | 83 | 62 | 85 |
| 8 | 0.2 | 57 | 82 | 62 | 86 |
| I | 0.2 | 68 | 95 | 70 | 98 |
| II | 0.2 | 68 | 97 | 69 | 98 |
| III | 0.2 | 72 | 104 | 68 | 107 |

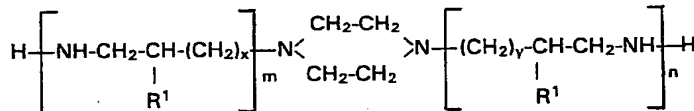
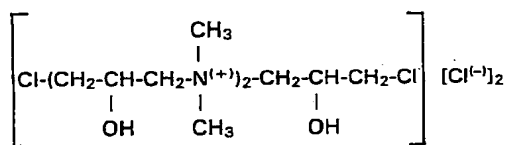
Patentansprüche

1. Mittel zur Erhöhung der Retention von Fasern, Füllstoffen und Pigmenten sowie zur Beschleunigung der Entwässerung bei der Papierherstellung und als Flockungsmittel bei Aufarbeitung von Abwässern der Papierherstellung durch Filtration, Sedimentation und Flotation, dadurch gekennzeichnet, dass sie als wirksame Komponente eines oder mehrerer stickstoffhaltige Kondensationsprodukte enthalten, welche durch Umsetzung von

A) aliphatischen, halogensubstituierten Polyol-etheraminen, die zusammenhängende Polyethersegmente enthalten, innerhalb dieser Segmente keine Aminogruppen tragen und erhalten werden aus ω -Chlorpolyolethern und Polyalkylenpolyaminen im Molverhältnis von Chlor im ω -Chlorpolyolether zu Polyalkylenpolyamin von 1 zu 0,95 bis 1,30

mit

B) gegenüber Aminogruppen polyfunktionellen Verbindungen aus den Gruppen
 α,ω -Alkyldihalogenuide,
Halogenhydrine,
Epihalogenhydrine,
Bisepoxyverbindungen,
Chlorameisensäureester und
Glycidylether von Polyalkylenoxiden sowie Verbindungen der Formel



in der

$\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 ,

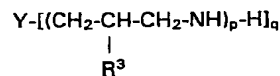
x, y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1,

m eine Zahl von 1 bis 50 und

n eine Zahl von 0 bis 50 bedeuten,

und/oder

d) Polyalkylenpolyaminen der allgemeinen Formel



in der

$\text{Y} =$ Sauerstoff, Schwefel oder den mindestens zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Hydroxyl- und/oder Sulfhydrylgruppen aufweisenden Verbindung,

$\text{R}^3 =$ Wasserstoff oder CH_3 ,

$p =$ eine ganze Zahl ≥ 1 , vorzugsweise 1 - 3,

$q =$ eine ganze Zahl ≥ 2 , vorzugsweise 2 - 4,

und/oder

gegebenenfalls in Gegenwart von

C) Polyaminopolyamiden und/oder

D) Polyalkylenpolyaminen

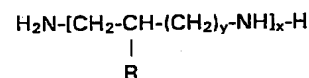
erhältlich sind,

wobei soviel der Komponente B) eingesetzt wird, dass wasserlösliche Polykondensate entstehen, die frei von selbst vernetzenden Gruppen sind, und bei 25°C in 25prozentiger wässriger Lösung eine Viskosität von 100 bis 1000 mPa·s aufweisen.

2. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatischen, halogensubstituierten Polyetheramine erhalten werden durch Umsetzung von

a) ω -Polychlorpolyolethern mit einer Funktionalität von 1,90 - 3,10 Mol-Cl/Mol und

b) Polyalkylenpolyaminen der allgemeinen Formel



in der

$\text{R} = \text{H}$ oder CH_3 ,

y gleich oder verschieden die Zahl 0 oder 1

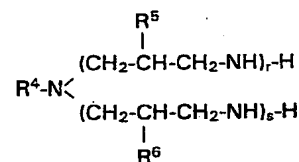
und

x eine Zahl von 1 bis 50 bedeuten,

und/oder

c) Polyalkylenpolyaminen der allgemeinen Formel

e) Aminen der Formel



in der

R^4 für einen gegebenenfalls durch eine Amino- oder Hydroxygruppe substituierten C_1 - C_{18} -Alkylrest und

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen, und

r und s eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5, ist,

ohne Zusatz von Lösungsmitteln bei einer Temperatur von 80 bis 200°C.

3. Mittel gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den ω -Polychlorpolyolethern um Additionsverbindungen aus Polyol-ethern und Epichlorhydrin, die eine Funktionalität von 1,9 bis 3,10 Mol-Cl/Mol aufweisen, handelt.

4. Mittel gemäss Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatischen Polyetheramine erhalten werden durch Umsetzung von Additionsverbindungen aus Polyethern mit wenigstens 2 OH-Gruppen und einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 1200 und einer solchen Menge Epichlorhydrin, dass 1 Mol dieses Addukts 1,0 bis 3,1 Mol-Cl/Mol enthält, mit Polyalkylenpolyaminen.

5. Mittel gemäss Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatischen Polyetheramine erhalten werden durch Umsetzung von

ω -Polychloropolyolethern mit einer Funktionalität von 1,9 - 3,1 Mol-Cl/Mol und einem Polyalkylenpolyamingemisch, das wenigstens 60 Mol-% N-Aminoethylpiperazin, weniger als 20 Mol-% Diethylentriamin und weitere Polyalkylenpolyamine enthält.

6. Mittel gemäss Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als gegenüber Aminogruppen polyfunktionelle Verbindungen Dichlorethan und/oder Epichlorhydrin eingesetzt werden.

Claims

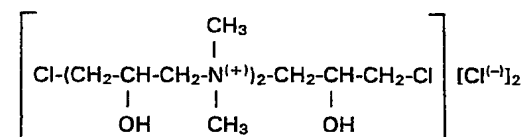
1. Agents for increasing the retention fibres, filters and pigments and for accelerating drainage in papermaking and as flocculating agents in the working up of effluents from papermaking by filtration, sedimentation and flotation, characterised in that they contain, as the active component, one or more nitrogen-containing condensation products which can be obtained by reacting

A) aliphatic, polyol-ether-amines which are free from halogen groups, contain cohesive polyether segments, carry no amino groups within these segments and are obtained from ω -chloropolyol-ethers and polyalkylene polyamines in a molar ratio of chlorine in the ω -chloropolyol-ether to polyalkylene polyamine of 1 : 0.95 to 1.30

with

B) compounds which are polyfunctional towards amino groups, from the groups comprising

α,ω -alkyldihalides,
halogenohydrins,
epihalogenohydrins,
bis-epoxy compounds,
chloroformic acid esters and
glycidyl ethers of polyalkylene oxides and compounds of the formula



if appropriate in the presence of

C) polyaminopolyamides and/or

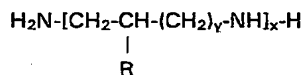
D) polyalkylene polyamines

such a quantity of component B) being employed that water-soluble polycondensates are formed which are free from self-crosslinking groups and have a viscosity of 100 to 1000 mPa·s at 25°C in 25 per cent strength aqueous solution.

2. Agents according to claim 1, characterised in that the aliphatic, polyether-amines which are free from halogen groups are obtained by reaction of

a) ω -polychloropolyol-ethers with a functionality of 1.90 - 3.10 moles of Cl/mole and

b) polyalkylenepolyamines of the general formula



in which

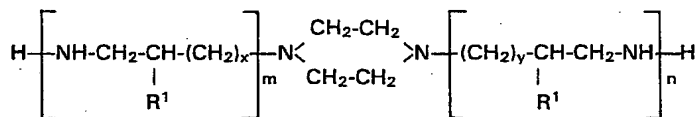
R denotes H or CH₃,

y is identical or different and denotes the number 0 or 1 and

x denotes a number from 1 to 50,

and/or

c) polyalkylenepolyamines of the general formula



in which

R¹ = H or CH₃,

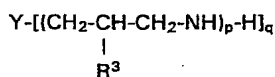
x and y are identical or different and denote the number 0 or 1,

m denotes a number from 1 to 50 and

n denotes a number from 0 to 50,

and/or

d) polyalkylenepolyamines of the general formula



in which

Y = oxygen, sulphur or the radical, which is at least divalent, of an aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic compound containing hydroxyl, and/or sulphhydryl groups,

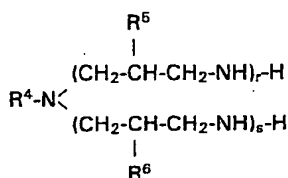
R³ = hydrogen or CH₃,

p = is an integer ≥ 1 , preferably 1 - 3, and

q = an integer ≥ 2 , preferably 2 - 4,

and/or

e) amines of the formula



in which

R⁴ represents a C₁-C₁₈-alkyl radical which is optionally substituted by an amino or hydroxyl group,

R⁵ and R⁶ independently of one another represent hydrogen or a methyl group and

r and s are a number from 1 to 20, preferably 1 to 5, without the addition of solvents at a temperature of 80 to 200°C.

3. Agents according to claim 1 and 2, characterised in that the ω-polychloropolyol-ethers are addition compounds of polyol-ethers and epichlorohydrin which have a functionality of 1.9 to 3.10 moles of Cl/mole.

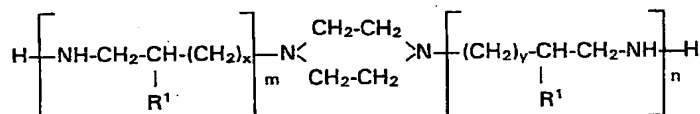
4. Agents according to claims 1 to 3, characterised in that the aliphatic polyol-ether-amines are obtained by reacting addition compounds of polyethers with at least 2 OH groups and an average molecular weight of 200 to 1,200 and such an amount of epichlorohydrin that 1 mole of this adduct contains 1.0 to 3.1 moles of Cl/mole, with polyalkylenepolyamines.

5. Agents according to claims 1 to 4, characterised in that the aliphatic polyol-ether-amines are obtained by reacting ω-polychloropolyol-ethers with a functionality of 1.9-3.1 moles of Cl/mole and a polyalkylenepolyamine mixture which contains at least 60 mole % of N-aminoethylpiperazine, less than 20 mole % of diethylenetriamine and other polyalkylenepolyamines.

6. Agents according to claims 1 to 5, characterised in that dichloroethane and/or epichlorohydrin are employed as compounds which are polyfunctional towards amine groups.

Revendications

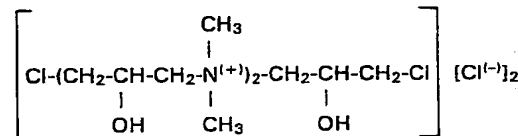
1. Compositions pour accroître la rétention de fibres, de charges et de pigments ainsi que pour accélérer l'élimination de l'eau dans la fabrication du papier et utilisables comme moyen de floculation dans le traitement par filtration, sédimentation et flottation des eaux résiduaires de fabrication du papier, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme composant actif un ou plusieurs produits azotés de condensation qui peuvent être obtenus par réaction



A) de polyéther-amines aliphatiques dépourvues de groupes halogéno, qui renferment des segments polyéther rattachés, qui ne portent pas de groupes amino à l'intérieur de ces segments et qui sont obtenus à partir d'ω-chloropolyoléthers et de polyalkylènepolyamines dans le rapport molaire du chlore dans l'ω-chloropolyoléther à la polyalkylènepolyamine de 1 à 0,95-1,30

avec

B) des composés polyfonctionnels vis-à-vis des groupes amino, choisis dans les groupes suivants: dihalogénures d'α,ω-alkyle, halogénhydrines, épihalogénhydrines, composés bisépoxy, esters d'acide chloroformique, et éther de glycidyle de polyalkylèneoxydes ainsi que des composés de formule



le cas échéant en présence

C) de polyaminopolyamides et/ou

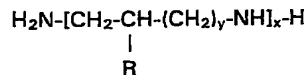
D) de polyalkylènepolyamines,

et on utilise alors autant de composé B) que cela est nécessaire pour former des polycondensates hydrosolubles qui sont dépourvus de groupes autoréticulants et qui présentent, à 25°C en solution aqueuse à 25%, une viscosité de 100 à 1000 mPa.s.

2. Compositions suivant la revendication 1, caractérisées en ce que les polyétheramines aliphatiques dépourvues de groupes halogéno sont obtenues par réaction

a) d'ω-polychloropolyoléthers ayant une fonctionnalité de 1,90 à 3,10 moles de Cl/mole et

b) de polyalkylènepolyamines de formule générale



dans laquelle

R représente H ou CH₃,

y de valeur égale ou différente, représente le nombre 0 ou 1, et

x est un nombre de 1 à 50,

et/ou

c) de polyalkylènepolyamines de formule générale

dans laquelle

R^1 représente H ou CH_3 ,

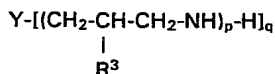
x, y égaux ou différents, représentent le nombre 0 ou 1,

m est un nombre de 1 à 50 et

n est un nombre de 0 à 50,

et/ou

d) de polyalkylènepolyamines de formule générale



dans laquelle

Y représente l'oxygène, le soufre ou le reste au moins divalent d'un composé aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique ou aromatique porteur de groupes hydroxyle et/ou sulfhydryle,

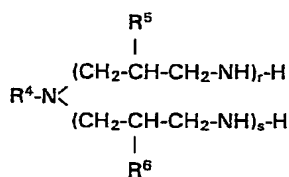
R^3 est l'hydrogène ou le groupe CH_3 ,

p est un nombre entier égal ou supérieur à 1, de préférence égal à 1 - 3,

q est un nombre entier égal ou supérieur à 2, de préférence égal à 2 - 4,

et/ou

e) d'amines de formule



dans laquelle

R^4 est un reste alkyle en C_1 à C_{18} éventuellement substitué par un groupe amino ou hydroxy et

R^5 et R^6 représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène ou un groupe méthyle et

r et s représentent un nombre de 1 à 20, de préférence 1 à 5,

sans addition de solvants, à une température de 80 à 200°C.

3. Compositions suivant les revendications 1 et 2, caractérisées en ce que les ω -polychloropolyol-éthers sont des composés d'addition de polyol-éthers et d'épichlorhydrine qui présentent une fonctionnalité de 1,9 à 3,10 moles de Cl/mole.

4. Compositions suivant les revendications 1 à 3, caractérisées en ce que les polyol-étheramines aliphatiques sont obtenus par réaction de composés d'addition de polyol-éthers portant au moins deux groupes OH et ayant un poids moléculaire moyen de 200 à 1200 et d'une quantité telle d'épichlorhydrine que 1 mole de ce produit d'addition contienne 1,0 à 3,1 moles de Cl/mole, avec des polyalkylènepolyamines.

5. Compositions suivant les revendications 1 à 4, caractérisées en ce que les polyétheramines aliphatiques sont obtenus par réaction d' ω -polychloropolyol-éthers de fonctionnalité égale à 1,9 - 3,1 moles de Cl/mole

et d'un mélange de polyalkylènepolyamines qui contient au moins 60 moles % de N-aminoéthylpipérazine, moins de 20 moles % de diéthylènetriamine et d'autres polyalkylènepolyamines.

6. Compositions suivant les revendications 1 à 5, caractérisées en ce qu'on utilise le dichloréthane et/ou l'épichlorhydrine comme composés polyfonctionnels vis-à-vis de groupes amino.

40

45

50

55

60

65

14